

CURABLE RESIN COMPOSITION AND ANTIREFLECTION FILM

Patent number: JP2000017028
Publication date: 2000-01-18
Inventor: WATANABE FUSAKA; HASHIGUCHI YUICHI;
NISHIKAWA AKIRA; SATO HOZUMI
Applicant: JSR CORP
Classification:
- international: C08F290/00; C08F2/44; C08F2/48; C08F20/20;
C08L27/12; C08L83/10; G02B1/11; C08F214/18;
C09D4/06
- european:
Application number: JP19990119611 19990427
Priority number(s): JP19990119611 19990427; JP19980120285 19980430

Report a data error here

Abstract of JP2000017028

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a curable resin composition capable of forming cured films excellent in clarity, low in refractive index and, in addition, excellent in mar resistance and anti-fouling properties, and an antireflection film by using the cured film. **SOLUTION:** The curable resin composition comprises (A) an olefinic polymer having a polysiloxane segment in the main chain, a fluorine content of not less than 30 wt.% and a number average molecular weight of not less than 5,000 in terms of polystyrene, (B) a polyfunctional (meth)acrylate compound having two or more (meth)acryloyl groups in the molecule, (C) a radiation polymerization initiator, and a solvent. It is possible to add a fluoropolymer other than the component (A) at this composition. A desired antireflection film is composed of a cured product of the curable resin composition.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-17028

(P2000-17028A)

(43) 公開日 平成12年1月18日 (2000.1.18)

(51) Int.Cl.	識別記号	F I	テマコード (参考)
C 0 8 F 290/00		C 0 8 F 290/00	
2/44		2/44	C
2/48		2/48	
20/20		20/20	
C 0 8 L 27/12		C 0 8 L 27/12	

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平11-119611

(22) 出願日 平成11年4月27日 (1999.4.27)

(31) 優先権主張番号 特願平10-120285

(32) 優先日 平成10年4月30日 (1998.4.30)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000004178

ジェイエスアール株式会社

東京都中央区築地2丁目11番24号

(72) 発明者 渡邊 房香

東京都中央区築地2丁目11番24号 ジェイ

エスアール株式会社内

(72) 発明者 橘口 裕一

東京都中央区築地2丁目11番24号 ジェイ

エスアール株式会社内

(74) 代理人 100078754

弁理士 大井 正彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 硬化性樹脂組成物および反射防止膜

(57) 【要約】

【課題】 透明性に優れ、低屈折率であり、しかも耐擦傷性および防汚性に優れた硬化膜が形成される硬化性樹脂組成物および当該硬化膜による反射防止膜を提供すること。

【解決手段】 この硬化性樹脂組成物は、(A) 主鎖中にポリシロキサンセグメントを有し、フッ素含量が30重量%以上であり、ポリスチレン換算による数平均分子量が5000以上であるオレフィン系重合体、(B) 1分子中に(メタ)アクリロイル基を2個以上含有する多官能(メタ)アクリレート化合物、(C) 放射線重合開始剤、および溶剤を含有する。この組成物には、(A) 成分以外の含フッ素重合体を添加することができる。反射防止膜は、上記の硬化性樹脂組成物の硬化膜よりなる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A)主鎖中にポリシロキサンセグメントを有し、フッ素含量が30重量%以上であり、ポリスチレン換算による数平均分子量が5000以上であるオレフィン系重合体、(B)1分子中に(メタ)アクリロイル基を2個以上含有する多官能(メタ)アクリレート化合物、および(C)放射線重合開始剤を含有することを特徴とする硬化性樹脂組成物。

【請求項2】 請求項1に記載の硬化性樹脂組成物の硬化物よりなることを特徴とする反射防止膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は硬化性樹脂組成物に関し、特に硬化性、耐擦傷性、透明性及び低反射率特性に優れた硬化膜を形成することのできる硬化性樹脂組成物および反射防止膜に関する。

【0002】

【従来の技術】現在、マルチメディアの発達に伴い、各種の表示装置(ディスプレイ装置)において種々の発展が見られている。そして、各種の表示装置のうち、特に携帯用を中心に屋外で使用されるものでは、その視認性の向上がますます重要となっており、大型表示装置においても、より見易くすることが需要者に要求されており、この事項がそのまま技術課題となっている。

【0003】従来、表示装置の視認性を向上させるための一手段として、低屈折率材料から構成される反射防止膜を表示装置の基板に被覆することが行われており、反射防止膜を形成する方法としては、例えばフッ素化合物の薄膜を蒸着法により形成する方法が知られている。然るに、近年では、液晶表示装置を中心として、低いコストで、しかも大型の表示装置に対しても反射防止膜を形成することのできる技術が求められている。しかしながら、蒸着法による場合には、大面積の基板に対して高い効率で均一な反射防止膜を形成することが困難であり、しかも真空装置を必要とするためにコストを低くすることが困難である。

【0004】このような事情から、屈折率の低いフッ素系重合体を有機溶剤に溶解して液状の組成物を調製し、これを基板の表面に塗布することによって反射防止膜を形成する方法が検討されている。例えば、特開昭64-1527号公報によって基板の表面にフッ素化アルキルシランを塗布することが提案されており、特開平6-115023号公報には特定の構造を有するフッ素系重合体を塗布する方法が提案されている。また、特開平8-100136号公報には紫外線硬化型の含フッ素コート材を塗布する方法が提案されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来のフッ素系材料をコートして形成される反射防止膜は、熱硬化型であるために硬化速度が低くて生産性に劣るとい

う欠点を有する。また、紫外線硬化型フッ素系コート材は、得られるコートの耐擦傷性が十分ではなく、特に繰り返し擦った場合には反射防止膜層が剥がれてしまうという問題を有している。一方、反射防止膜は表示装置の最外層に位置されることが多く、このため、これに付着した指紋などの汚れを簡単に拭き取ることができることが望ましいが、被膜の表面エネルギーを低下させるためにフッ素含有量を増加させようすると組成物が一般的な溶剤に溶解しにくいものとなり、結局、高価で環境的に問題視されている含ハロゲン系溶剤を使用せざるを得ないという欠点があった。

【0006】本発明は以上のような状況を背景としてなされたものであって、その目的は、透明性に優れ、かつ低屈折率で良好な反射防止効果を発揮することができ、更に耐擦傷性及び防汚性に優れた硬化膜を連続的に形成することができ、しかも一般的な炭化水素系溶剤に溶解しうる硬化性樹脂組成物を提供することにある。本発明の他の目的は、透明性が高く、しかも優れた耐擦傷性を有する反射防止膜を提供することにある。

20 【0007】

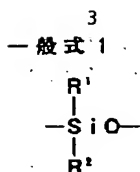
【課題を解決するための手段】本発明の硬化性樹脂組成物は、(A)主鎖中にポリシロキサンセグメントを有し、フッ素含量が30重量%以上であり、ポリスチレン換算による数平均分子量が5000以上であるオレフィン系重合体(以下「(A)成分」という。)、(B)1分子中に(メタ)アクリロイル基を2個以上含有する多官能(メタ)アクリレート化合物(以下「(B)成分」という。)、および(C)放射線重合開始剤(以下「(C)成分」という。)を含有することを特徴とする。また、本発明の反射防止膜は、上記の硬化性樹脂組成物の硬化物よりなることを特徴とする。

30 【0008】

【発明の実施の形態】<オレフィン系重合体>本発明の硬化性樹脂組成物においては、主鎖中にポリシロキサンセグメントを有し、フッ素含量が30重量%以上であり、ポリスチレン換算による数平均分子量が5000以上であるオレフィン系重合体(以下、「特定のフッ素系重合体」という。)よりなる(A)成分が必須の成分として含有される。本発明において、特定のフッ素系重合体は、下記一般式1で表されるポリシロキサンセグメントを主鎖に有するオレフィン系重合体であり、特定のフッ素系重合体における当該ポリシロキサンセグメントの割合は、通常0.1~10モル%とされる。

40 【0009】

【化1】



式中、 R^1 および R^2 は、同一でも異なってもよく、元素原子、アルキル基、ハロゲン化アルキル基またはアリール基を示す。

【0010】また、特定のフッ素系重合体は、フッ素含量が30重量%以上、好ましくは30~70重量%のものであり、さらにゲルパーミエーションクロマトグラフィーによって得られるポリスチレン換算による数平均分子量が5000以上、好ましくは10000~50000のものである。ここに、フッ素含量はアリザリンコンプレクス法により測定された値、数平均分子量は、展開溶剤としてテトラヒドロフランを用いたときの値である。

【0011】本発明における特定のフッ素系重合体は、(a) フッ素含有オレフィン化合物（以下「(a)成分」という。）、(b) この(a)成分と共重合可能な他の単量体化合物（以下「(b)成分」という。）および(c) アゾ基含有ポリシロキサン化合物（以下「(c)成分」という。）、並びに、必要に応じて(d) 反応性乳化剤（以下「(d)成分」という。）を反応させることにより得ることができる。

【0012】(a)成分としては、少なくとも1個の重合性の不飽和二重結合と、少なくとも1個のフッ素原子を有する化合物を挙げることができ、その具体例としては、例えば(1) テトラフロロエチレン、ヘキサフロロプロピレン、3,3,3-トリフロロプロピレン、クロロトリフロロエチレンなどのフロロオレフィン類；

(2) アルキルパーフロロビニルエーテル類もしくはアルコキシアルキルパーフロロビニルエーテル類；(3) パーフロロ（メチルビニルエーテル）、パーフロロ（エチルビニルエーテル）、パーフロロ（プロピルビニルエーテル）、パーフロロ（ブチルビニルエーテル）、パーフロロ（イソブチルビニルエーテル）などのパーフロロ（アルキルビニルエーテル）類；(4) パーフロロ（プロポキシプロピルビニルエーテル）などのパーフロロ（アルコキシアルキルビニルエーテル）類；(5) トリフロロエチル（メタ）アクリレート、テトラフロロプロピル（メタ）アクリレート、オクタフロロペンチル（メタ）アクリレート、ヘプタデカフロロデシル（メタ）アクリレートなどのフッ素含有（メタ）アクリレート類；その他を挙げることができる。これらの化合物は、単独で、または2種以上を併用することができる。以上のうち、特にフロロオレフィン類、パーフロロ（アルキルビニルエーテル）類、またはパーフロロ（アルコキシアルキルビニルエーテル）類が好ましく、さらにはこれらを

組み合わせて使用することが好ましい。具体的には、ヘキサフロロプロピレン、パーフロロプロピルビニルエーテルまたはパーフロロプロポキシプロピルビニルエーテルのうちから選ばれた一種または二種以上を使用するのが好ましい。

【0013】(a)成分と共重合可能な(b)成分の具体例としては、(1) メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、*n*-プロピルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、*n*-ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、*tert*-ブチルビニルエーテル、*n*-ペンチルビニルエーテル、*n*-ヘキシルビニルエーテル、*n*-オクチルビニルエーテル、*n*-ドデシルビニルエーテル、ラウリルビニルエーテル、セチルビニルエーテル、2-エチルヘキシルビニルエーテル、エチレングリコールブチルビニルエーテル、ジエチレングリコールモノビニルエーテル、トリエチレングリコールメチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテルなどのアルキルビニルエーテル類もしくはシクロアルキルビニルエーテル類；(2) 酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、ヒバリン酸ビニル、カブロン酸ビニル、パーサチック酸ビニル、ステアリン酸ビニル、安息香酸などのカルボン酸ビニルエステル類；(3) エチレン、プロピレン、イソブテンなどの α -オレフィン類；(4) スチレン、 α -メチルスチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*tert*-ブチルスチレン、ジイソプロペニルベンゼン、*o*-クロロスチレン、*m*-クロロスチレン、*p*-クロロスチレン、1,1-ジフェニルエチレン、*p*-メトキシスチレン、*N*, *N*-ジメチル-*p*-アミノスチレン、*N*, *N*-ジエチル-*p*-アミノスチレン、ビニルビリジン、ビニルイミダゾールなどのビニル芳香族化合物；(5) (メタ)アクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸などのカルボキシル基含有化合物；

【0014】(6) メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、イソプロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、*tert*-ブチル（メタ）アクリレート、ペンチル（メタ）アクリレート、アミル（メタ）アクリレート、イソアミル（メタ）アクリレート、ヘキシル（メタ）アクリレート、ヘプチル（メタ）アクリレート、オクチル（メタ）アクリレート、イソオクチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ノニル（メタ）アクリレート、デシル（メタ）アクリレート、イソデシル（メタ）アクリレート、ウンデシル（メタ）アクリレート、ドデシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、イソステアリル（メタ）アクリレートなどのアルキル（メタ）アクリレート類；(7) ヒドロキシエチル

5

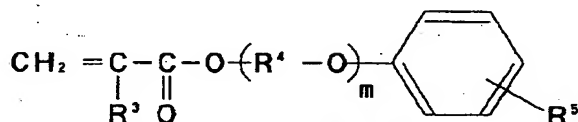
(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシブチル(メタ)アクリレートなどのヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート類；

(8)フェノキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル(メタ)アクリレートなどのフェノキシアルキル(メタ)アクリレート類；

(9)メトキシエチル(メタ)アクリレート、エトキシエチル(メタ)アクリレート、プロポキシエチル(メタ)アクリレート、ブトキシエチル(メタ)アクリレート、メトキシブチル(メタ)アクリレートなどのアルコキシアルキル(メタ)アクリレート類；

【0015】(10)ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、エトキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、フェノキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ノニルフェノキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレートなどのポリエチレングリコール(メタ)アクリレート類；(11)ポリブ*

一般式 2



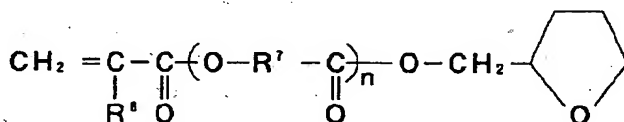
(式中、R³ は水素原子またはメチル基を示し、R⁴ は炭素数2～6のアルキレン基を示し、R⁵ は水素原子または炭素数1～12のアルキル基を示す。mは0～12※

※の整数である。)

【0017】

【化3】

一般式 3



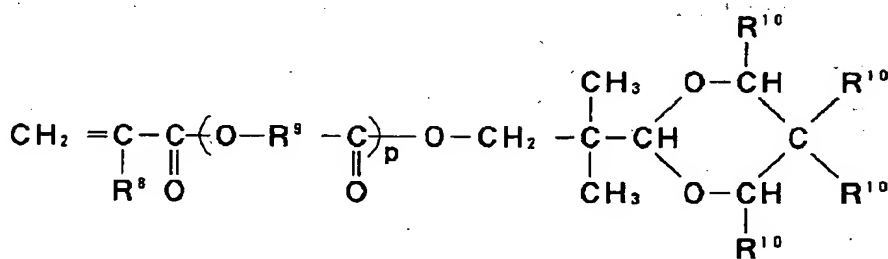
(式中、R⁶ は水素原子またはメチル基を示し、R⁷ は炭素数2～8のアルキレン基を示す。nは1～8の整数である。)

★【0018】

【化4】

★

一般式 4



(式中、R⁸ は水素原子またはメチル基を示し、R⁹ は炭素数2～8のアルキレン基を示し、R¹⁰ は水素原子またはメチル基を示す。pは1～8の整数である。)

【0019】(14)アクリロイルモルフォリン、ジアセトン(メタ)アクリルアミド、イソブトキシメチル(メタ)アクリルアミド、ジメチルアミノエチル(メ

タ) アクリルアミド、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、*tert*-オクチル(メタ)アクリルアミド、7-アミノ-3, 7-ジメチルオクチル(メタ)アクリルアミド、N, N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N, N-ジエチル(メタ)アクリルアミドなどの(メタ)アクリルアミド類；(15) クロトン酸メチル、クロトン酸エチル、クロトン酸プロピル、クロトン酸ブチル、ケイ皮酸メチル、ケイ皮酸エチル、ケイ皮酸プロピル、ケイ皮酸ブチル、イタコン酸ジメチル、イタコン酸ジエチル、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、フマル酸ジメチル、フマル酸ジエチルなどの不飽和カルボン酸エステル類；

【0020】(16) (メタ)アクリロニトリル、 α -クロロアクリロニトリル、 α -クロロメチルアクリロニトリル、 α -メトキシアクリロニトリル、 α -エトキシアクリロニトリル、クロトン酸ニトリル、ケイ皮酸ニトリル、イタコン酸ジニトリル、マレイン酸ジニトリル、フマル酸ジニトリルなどの不飽和ニトリル類；(17) 2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、2-ヒドロキシプロピルビニルエーテル、3-ヒドロキシプロピルビニルエーテル、3-ヒドロキシブチルビニルエーテル、4-ヒドロキシブチルビニルエーテル、5-ヒドロキシペンチルビニルエーテル、6-ヒドロキシヘキシルビニルエーテルなどの水酸基含有ビニルエーテル類；(18) 2-ヒドロキシエチルアリルエーテル、4-ヒドロキシブチルアリルエーテル、グリセロールモノアリルエーテルなどの水酸基含有アリルエーテル類；(19) N-ビニル-2-ピロリドン、N-ビニル-2-カプロラクタムなどのN-ビニルラクタム類；その他を挙げることができる。なかでも、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、2-ヒドロキシブチルビニルエーテルが好ましく用*

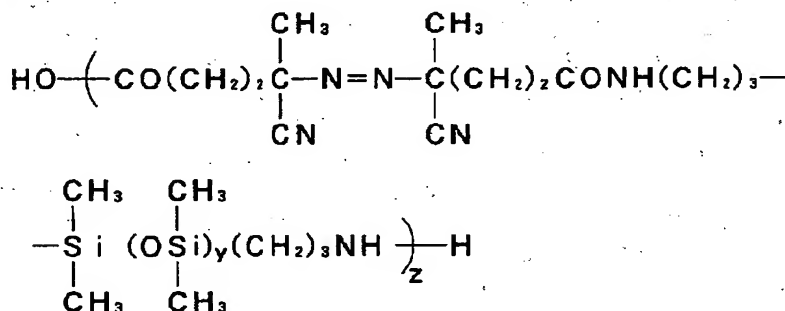
いられる。これらの化合物は、単独で、または2種以上を併用することができる。さらに上記単量体の他に、エポキシ基、イソシアネート基、その他の各種の官能基を含有する単量体を共重合することにより、官能基を有する特定フッ素系重合体を得ることができる。

【0021】上記の単量体化合物のうち、特定のフッ素系重合体を得るための重合反応における収率を高くする点からは、アルキルビニルエーテル類、シクロアルキルビニルエーテル類、またはカルボン酸ビニルエステル類が好適に使用される。一方、特定のフッ素系重合体中におけるフッ素含量を高くする点からは、例えばメチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、*n*-プロピルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、ピバリン酸ビニルなどの低分子量単量体を用いることが好ましい。さらに、硬化性樹脂組成物の硬化後の薄膜の硬度を高くし、屈折率を低いものとするためには、イソプロピルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、*tert*-ブチルビニルエーテル、ピバリン酸ビニルなどの分岐状単量体、シクロヘキシルビニルエーテルなどの脂環式単量体を使用することが有効である。

【0022】(c)成分のアゾ基含有ポリシロキサン化合物は、 $-N=N-$ で示される熱解裂容易なアゾ基を含有すると共に、前記一般式1で表されるポリシロキサンセグメントを有する化合物であり、例えば特開平6-93100号公報に記載された方法により製造することのできるものである。(c)成分の具体例としては、下記一般式5で表される化合物を挙げることができる。

【0023】

【化5】



式中、 $y=10\sim500$ 、 $z=1\sim50$ である。(c)成分として使用することのできる化合物の市販品としては、例えば「VPS-0501」、「VPS-1001」(以上、和光純薬工業社製)などを挙げることができる。

【0024】上記の(a)成分、(b)成分および

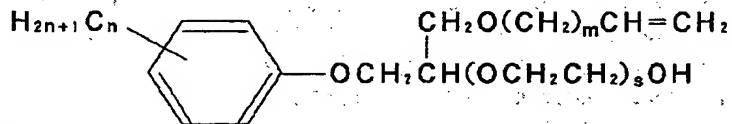
(c)成分の好ましい組み合わせは、例えば、(1)フロロオレフィン/アルキルビニルエーテル/ポリジメチルシロキサン単位、(2)フロロオレフィン/パーフロロ(アルキルビニルエーテル)/アルキルビニルエーテル/ポリジメチルシロキサン単位、(3)フロロオレフィン/パーフロロ(アルコキシアルキル)ビニルエー

ル／アルキルビニルエーテル／ポリジメチルシロキサン単位、(4) フロロオレフィン／(パーフロロアルキル)ビニルエーテル／アルキルビニルエーテル／ポリジメチルシロキサン単位、(5) フロロオレフィン／(パーフロロアルコキシアルキル)ビニルエーテル／アルキルビニルエーテル／ポリジメチルシロキサン単位である。

【0025】本発明の特定のフッ素系重合体において、(a)成分に由来する構造単位は20～70モル%、好ましくは25～65モル%、さらに好ましくは30～60モル%である。(a)成分に由来する構造単量体の割合が20モル%未満では、得られる特定フッ素系重合体中のフッ素含量が過少となりやすく、得られる硬化性樹脂組成物の硬化物は屈折率が十分に低いものとなる。一方、(a)成分に由来する構造単位の割合が70モル%を超えると、得られる特定のフッ素系重合体の有機溶剤への溶解性が著しく低下するとともに、得られる硬化性樹脂組成物は、透明性および基材への密着性が小さいものとなる。

【0026】特定のフッ素系重合体において、(b)成分に由来する構造単位は10～70モル%、好ましくは15～65モル%、さらに好ましくは30～60モル%である。(b)成分に由来する構造単位の割合が10モル%未満では、特定のフッ素系重合体は有機溶剤への溶解性が劣ったものとなり、70モル%を超えると硬化性樹脂組成物による硬化物は、透明性および低反射率の光*

一般式 6



式中、n、mおよびsは繰り返し単位を示し、n=1～20、m=0～4、s=3～50であることが好ましい。(d)成分として使用することのできる化合物の市販品としては、例えば「アデカリアソープNE-5」、「アデカリアソープNE-10」、「アデカリアソープNE-20」、「アデカリアソープNE-30」、「アデカリアソープNE-40」(以上、旭電化工業社製)などを挙げることができる。

【0030】特定のフッ素系重合体において、(d)成分由来の構成単位の割合は、通常0～10モル%であり、好ましくは0.1～5モル%である。この割合が10モル%を超えると、得られる硬化性樹脂組成物が粘性を帯びたものとなるために取り扱いが困難となり、塗布剤として使用する場合に耐湿性が低下する。

【0031】(d)成分を含有する場合の好ましい組み合わせは次のとおりである。(1)フロロオレフィン／アルキルビニルエーテル／ポリジメチルシロキサン単位／ノニオン性反応性乳化剤、(2)フロロオレフィン／

*学特性が悪化したものとなる。

【0027】(c)成分のアゾ基含有ポリシロキサンは、それ自体が熱ラジカル発生剤であり、特定のフッ素系重合体を得るための重合反応において重合開始剤としての作用を有するが、他のラジカル開始剤を併用することもできる。特定のフッ素系重合体における(c)成分に由来する構造単位の割合は、一般式1で表されるポリシロキサンセグメントが0.1～20モル%、好ましくは0.1～15モル%、さらに好ましくは0.1～10モル%となる割合である。一般式1で表されるポリシロキサンセグメントの割合が20モル%を超える場合には、得られる特定のフッ素系重合体は透明性に劣ったものとなり、また塗布剤として用いる場合には塗布時にハジキなどが発生し易くなる。

【0028】本発明においては、上記(a)～(c)成分以外に、さらに(d)成分として反応性乳化剤を単量体成分として用いることが好ましい。この(d)成分を用いることにより、特定のフッ素系重合体を塗布剤として使用する場合に、良好な塗布性およびレベリング性を得ることができる。この反応性乳化剤としては、特にノニオン性反応性乳化剤を用いることが好ましい。ノニオン性反応性乳化剤の具体例としては、例えば下記一般式6で示される化合物を挙げることができる。

【0029】

【化6】

パーフロロ(アルキルビニルエーテル)／アルキルビニルエーテル／ポリジメチルシロキサン単位／ノニオン性反応性乳化剤、(3)フロロオレフィン／パーフロロ(アルコキシアルキル)ビニルエーテル／アルキルビニルエーテル／ポリジメチルシロキサン単位／ノニオン性反応性乳化剤、(4)フロロオレフィン／(パーフロロアルキル)ビニルエーテル／ポリジメチルシロキサン単位／ノニオン性反応性乳化剤、(5)フロロオレフィン／(パーフロロアルコキシアルキル)ビニルエーテル／アルキルビニルエーテル／ポリジメチルシロキサン単位／ノニオン性反応性乳化剤。

【0032】本発明において特定のフッ素系重合体を製造するための重合様式としては、ラジカル重合開始剤を用いる、乳化重合法、懸濁重合法、塊状重合法または溶液重合法のいずれをも用いることができ、重合操作としても、回分式、半連続式または連続式の操作などから適宜のものを選択することができる。

【0033】(c)成分と併用することができるラジカ

11

ル重合開始剤としては、例えば(1)アセチルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイドなどのジアシルパーオキサイド類；(2)メチルエチルケトンパーオキサイド、シクロヘキサノンパーオキサイドなどのケトンパーオキサイド類；(3)過酸化水素、tert-ブチルハイドロパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイドなどのハイドロパーオキサイド類；(4)ジtert-ブチルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、ジラウロイルパーオキサイドなどのジアルキルパーオキサイド類；(5)tert-ブチルパーオキシアセテート、tert-ブチルパーオキシバレートなどのパーオキシエステル類；(6)アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスイソバレロニトリルなどのアゾ系化合物類；(7)過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウムなどの過硫酸塩類；その他を挙げることができる。

【0034】上記のラジカル重合開始剤の具体例としては、例えば、パーフロロエチルアイオダイド、パーフロロプロピルアイオダイド、パーフロロブチルアイオダイド、(パーフロロブチル)エチルアイオダイド、パーフロロヘキシルアイオダイド、2-(パーフロロヘキシル)エチルアイオダイド、パーフロロヘプチルアイオダイド、パーフロロオクチルアイオダイド、2-(パーフロロオクチル)エチルアイオダイド、パーフロロデシルアイオダイド、2-(パーフロロデシル)エチルアイオダイド、ヘプタフロロ-2-ヨードプロパン、パーフロロ-3-メチルブチルアイオダイド、パーフロロ-5-メチルヘキシルアイオダイド、2-(パーフロロ-5-メチルヘキシル)エチルアイオダイド、パーフロロ-7-メチルオクチルアイオダイド、2-(パーフロロ-7-メチルオクチル)エチルアイオダイド、パーフロロ-9-メチルデシルアイオダイド、2-(パーフロロ-9-メチルデシル)エチルアイオダイド、2, 2, 3, 3-テトラフロロプロピルアイオダイド、1H, 1H, 5H-オクタフロロベンチルアイオダイド、1H, 1H, 7H-ドデカフロロヘプチルアイオダイド、テトラフロロ-1, 2-ジヨードエタン、オクタフロロ-1, 4-ジヨードブタン、ドデカフロロ-1, 6-ジヨードヘキサノンなどのヨウ素含有フッ素化合物を挙げることができる。ヨウ素含有フッ素化合物は単独で、または上記の有機過酸化物、アゾ系化合物あるいは過硫酸塩と併用することができる。これら(c)成分と併用できるラジカル重合開始剤のなかでも、特にジラウロイルパーオキサイドが好ましく用いられる。

【0035】特定のフッ素系重合体を得るための重合反応は、溶剤を用いた溶剤系で行うことが好ましい。ここに、好ましい有機溶剤としては、例えば、(1)酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソプロピル、酢酸イソブチル、酢酸セロソルブなどのエステル類；(2)アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シ

12

クロヘキサノンなどのケトン類；(3)テトラヒドロフラン、ジオキサンなどの環状エーテル類；(4)N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミドなどのアミド類；(5)トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類；その他を挙げることができる。さらに必要に応じて、アルコール類、脂肪族炭化水素類などを混合使用することもできる。なかでも、各成分の溶解性の点から、酢酸エチル、メチルイソブチルケトン等が好ましく用いられる。

10 【0036】上記のようにして得られる特定のフッ素系重合体は、その重合反応で得られた反応溶液をそのまま硬化性樹脂組成物として使用することが可能な場合もあるが、重合反応溶液に対して適宜の後処理を行うことも自由である。この後処理としては、例えば重合反応溶液を、アルコールなどよりなる当該特定のフッ素系重合体の不溶化溶剤に滴加して当該特定のフッ素系重合体を凝固させる精製方法に代表される一般的な再沈殿処理を行うことができ、次いで、得られる固形の共重合体を溶剤に溶解させることにより、特定のフッ素系重合体の溶液を調製することができる。また、重合反応溶液から残留モノマーを除去したものを、そのまま特定のフッ素系重合体の溶液として使用することもできる。

【0037】<変性された特定のフッ素系重合体>本発明の組成物を構成する特定のフッ素系重合体よりなる(A)成分は、架橋性官能基が導入されることにより変性された共重合体(以下、「架橋性官能基含有共重合体」ともいう。)であってもよく、あるいは光重合性基が導入されることにより変性された共重合体(以下、「光重合性基含有共重合体」ともいう。)であってもよい。

【0038】(1)架橋性官能基含有共重合体
架橋性官能基含有共重合体は、前記(b)成分として、架橋性官能基を含有する共重合性単量体を用いることより、得ることができる。ここに、架橋性官能基としては、例えば水酸基、カルボキシル基、ジカルボン酸の無水物基、エポキシ基、アミノ基、加水分解性シリル基、シラノール基、イソシアネート基、チオール基などを挙げることができる。

【0039】架橋性官能基を含有する共重合性単量体の好適な具体例としては、例えばヒドロキシエチルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートなどの水酸基を含有する単量体、ビニル酢酸、クロトン酸、ケイ皮酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、(メタ)アクリル酸などのカルボキシル基を含有する単量体、無水マレイン酸、無水フタル酸などのジカルボン酸の無水物基を含有する単量体、ビニルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、グリシジル(メタ)アクリレート、クロトン酸グリシジルエステル、マレイン酸メチルグリシジルエステルなどのエポキシ基を含有する単量

体、ビニルトリメトキシシランなどの加水分解性シリル基を含有する単量体等を挙げることができる。特定のフッ素系重合体(A)として架橋性官能基含有重合体を使用し、後述する架橋性化合物を添加して本発明の組成物を調製することにより、当該組成物によって形成される硬化被膜に架橋構造を導入することができるので、当該硬化被膜は、高い硬度を有し、耐溶剤性や耐薬品性などが更に優れたものとなる。

【0040】(2)光重合性基含有共重合体：光重合性基含有共重合体は、前記架橋性官能基含有共重合体に、その架橋性官能基と反応可能な基および光重合性基を含有する化合物とを反応させ、光重合性基を共重合体へ導入することにより、得ることができる。ここに、光重合性基としては、例えば(メタ)アクリロイル基、アルケニル基、シナモイル基、シナミリデンアセチル基、ベンザルアセトフェノン基、スチリルピリジン基、 α -フェニルマレイミド基、フェニルアジド基、スルフォニルアジド基、カルボニルアジド基、ジアゾ基、 o -キノンジアジド基、フリルアクリロイル基、クマリニル基、ピロン基、アントラセン基、ベンゾフェノン基、スチルベン基、ジチオカルバメート基、キサンテート基、1, 2, 3-チアアゾール基、シクロプロペン基、アザジオキサピシクロ基などを挙げることができ、これらは1種のみでなく2種以上であってもよい。これらのうち、(メタ)アクリロイル基およびシナモイル基が好ましく、特に好ましくは(メタ)アクリロイル基である。

【0041】光重合性基含有共重合体を調製するための具体的な方法としては、下記の方法を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

① 水酸基を含有してなる架橋性官能基含有共重合体に、(メタ)アクリル酸クロリドを反応させてエステル化する方法、

② 水酸基を含有してなる架橋性官能基含有共重合体に、イソシアネート基を含有する(メタ)アクリル酸エステルを反応させてウレタン化する方法、

③ エポキシ基を含有してなる架橋性官能基含有共重合体に、(メタ)アクリル酸を反応させてエステル化する方法、

④ カルボキシル基を含有してなる架橋性官能基含有共重合体に、エポキシ基を含有する含有(メタ)アクリル酸エステルを反応させてエステル化する方法。

【0042】特定のフッ素重合体すなわち(A)成分として光重合性基含有重合体を使用して得られる本発明の組成物によれば、この組成物から得られる塗膜に放射線を照射することにより、(B)成分および後述する

(D)成分の光重合反応と共に(A)成分の光重合反応が起こる結果、形成される硬化被膜は架橋構造が導入されたものとなり、当該硬化被膜は、高い硬度を有し、耐溶剤性や耐薬品性などが更に優れたものとなる。

【0043】(A)成分は、硬化物の光学特性、組成物

の塗布性、塗膜の耐擦傷性を適度に維持する観点から、組成物の合計量を100重量%としたとき(以下、「特定条件下」という。)、好ましくは1~80重量%、特に好ましくは3~80重量%となる割合で配合される。

【0044】本発明の組成物の(B)成分である多官能性(メタ)アクリレート化合物は、1分子中に(メタ)アクリロイル基を2個以上、好ましくは3~10個、更に好ましくは3~6個含有するものである。このような化合物の具体例としては、例えば、(1)エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1, 4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレートなどのアルキレングリコールジ(メタ)アクリレート類；(2)トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリヒドロキシエチルトリ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパントラ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ヒドロキシビバリン酸ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレートなどの多価アルコールのポリ(メタ)アクリレート類；(3)イソシアヌレートトリ(メタ)アクリレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートジ(メタ)アクリレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートトリ(メタ)アクリレートなどのイソシアヌレート

のポリ(メタ)アクリレート類；
【0045】(4)トリシクロデカンジイルジメチルジ(メタ)アクリレートなどのシクロアルカンのポリ(メタ)アクリレート類；(5)ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加体のジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加体のジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加体のジ(メタ)アクリレート、水添ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加体のジ(メタ)アクリレート、水添ビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加体のジ(メタ)アクリレート、水添ビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加体のジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAジグリシジルエーテルと(メタ)アクリル酸とから得られる(メタ)アクリレートなどのビスフェノールAの(メタ)アクリレート誘導体類；

(6) 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6-オクタフロロオクタンジ(メタ)アクリレート、3-(2-パーフロロヘキシル)エトキシ-1, 2-ジ(メタ)アクリロイルプロパン、N-n-プロピル-N-2, 3-ジ(メタ)アクリロイルプロピルパーフロロオクチルスルホンアミドなどの含フッ素(メタ)アクリレート類を挙げる

ことができる。これらは、単独でまたは2種以上を組み合わせて使用することができる。これらのうち、ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレートが特に好ましい。

【0046】(B)成分の配合割合は、特定条件下、10～70重量%となる割合であることが好ましく、特に20～60重量%であることが好ましい。この割合が10重量%未満の場合には、硬化物の硬度や耐擦傷性が十分でなく、70重量%を超えると組成物の屈折率が高くなって反射防止効果が不十分となる。

【0047】本発明の組成物に用いられる(C)成分としての放射線重合開始剤の具体例としては、例えば、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、キサントン、フルオレノン、ベンズアルデヒド、フルオレン、アントラキノ、トリフェニルアミン、カルバゾール、3-メチルアセトフェノン、4-クロロベンゾフェノン、4,4'-ジメトキシベンゾフェノン、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、ミヒラーケトン、ベンゾインプロピルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンジルジメチルケタール、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、チオキサントン、ジエチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モリフォリノプロパン-1-オン、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキサイド、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モリフォリノフェニル)ブタン-1-オン、1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オンなどを挙げることができる。これらの化合物は、単独であるいは2種以上を併用することができる。これらの化合物のうち、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モリフォリノプロパン-1-オン、ジエチルチオキサントンなどが好ましい。

【0048】(C)成分が配合されることにより、得られる組成物は十分な硬化性を有するものとなるが、

(C)成分の過剰の配合は経済的でないばかりか硬化物を脆化させる原因ともなるので、(C)成分の配合割合は、特定条件下、0.1～10重量%であることが好ましく、特に0.2～5重量%であることが好ましい。

【0049】本発明の硬化性樹脂組成物は、上記の(A)成分、(B)成分および(C)成分に、さらに硬化物の特性を向上させる目的で、分子中に不飽和基を1個有する化合物(但し、(A)成分、(B)成分および(C)成分以外のもの。)よりなる(D)成分を配合す

ることができる。(D)成分として、特に官能基を有するものを使用すると、基材との密着性が向上するために好ましい。(D)成分としては、1分子中に(メタ)アクリロイル基を1個含有する化合物および(B)成分と共重合可能なその他の重合性モノマーを挙げることができる。

【0050】(D)成分の具体例としては、前記特定のフッ素系重合体(A)成分中の構成成分である(a)成分、(b)成分として例示された化合物や、2,2,2-トリフロロエチル(メタ)アクリレート、2,2,3,3,3-ペンタフロロプロピル(メタ)アクリレート、2-(パーフロロブチル)エチル(メタ)アクリレート、2-(パーフロロヘキシル)エチル(メタ)アクリレート、2-(パーフロロオクチル)エチル(メタ)アクリレート、2-(パーフロロデシル)エチル(メタ)アクリレートなどのフッ素含有(メタ)アクリル酸エステル類などを挙げることができる。これらの共重合性単量体は、単独でまたは2種以上を組み合わせ使用することができる。さらに、硬化物の屈折率を低く維持する観点からはフッ素含有(メタ)アクリレートを、また組成物全体の相溶性を高めると共に塗膜の基材への密着力を高める観点からはN-ビニルラクタムを使用することが特に好ましく、このような化合物の具体例としては、ヘプタデカフロロデシル(メタ)アクリレート、オクタフロロベンチル(メタ)アクリレート、テトラフロロプロピル(メタ)アクリレート、トリフロロエチル(メタ)アクリレート、N-ビニル-2-ピロリドン、N-ビニル-2-カプロラクタムなどが挙げられる。

【0051】(D)成分は、特定条件下、0～20重量%、好ましくは0～10重量%となる割合で配合される。この割合が過剰の場合は、硬化被膜の硬度が低いものとなる傾向がある。また、(B)成分と(D)成分の合計量の割合は、特定条件下、20～80重量%とすることが好ましい。

【0052】本発明の硬化性樹脂組成物は、特定フッ素系重合体と、重合性単量体、放射線重合開始剤を有機溶剤下で攪拌等により均一化させることにより、得ることができる。本発明の硬化性樹脂組成物は、これらの混合物をそのまま用いることもできるし、必要に応じて各種の添加剤を配合して使用することもできる。

【0053】＜含フッ素重合体＞本発明の硬化性組成物には、均一な塗布膜が得られてしかも当該硬化膜の基材に対する密着性を向上させるために、特定フッ素系重合体以外のフッ素原子を含有する重合体(以下、単に「含フッ素重合体」という。)を添加することが好ましい。含フッ素重合体は、特定フッ素系重合体を構成する(a)成分として用いられるものと同様のフッ素含有オレフィン化合物を、ラジカル重合開始剤の存在下において、単独で重合させることにより、あるいは必要に応じて(b)成分として用いられるものと同様の当該フッ素

含有オレフィン化合物と共重合可能な他の単量体、および/または、(d)成分として用いられるものと同様の反応性乳化剤と共に共重合させることによって得ることができる。

【0054】特に好ましい具体的組成の例として、下記を挙げることができる。(1)フッ化ビニリデン/テトラフロロエチレン/ヘキサフロロエチレンの共重合体、(2)フロロオレフィン/アルキルビニルエーテル、(3)フロロオレフィン/パーフロロ(アルキルビニルエーテル)/アルキルビニルエーテル、(4)フロロオレフィン/パーフロロ(アルコキシアルキル)ビニルエーテル/アルキルビニルエーテル、(5)フロロオレフィン/(パーフロロアルキル)ビニルエーテル/アルキルビニルエーテル、(6)フロロオレフィン/(パーフロロアルコキシアルキル)ビニルエーテル/アルキルビニルエーテル上記(1)の例は、(B)成分や溶剤との相溶性が高く、耐擦傷性が良好な点で特に好ましいものであり、上記の(2)~(6)の例は、各種官能基をポリマー中に導入して基材に対する密着性などの特性が改良される点で好ましいものである。上記(1)として使用することのできる化合物の市販品としては、「KYNAR ADS」(エルフ・アトケム社製)を挙げることができる。

【0055】<各種添加剤>本発明の硬化性樹脂組成物には、当該硬化性樹脂組成物の塗布性および硬化後の薄膜の物性の改善、塗膜に対する感光性の付与、その他を目的として、例えば顔料または染料などの着色剤、老化防止剤や紫外線吸収剤などの安定化剤、架橋性化合物、熱酸発生剤、光酸発生剤、界面活性剤、溶剤、重合禁止剤などの各種の添加剤を含有することができる。特に、形成される硬化膜の硬度および耐久性の改善を目的として、架橋性化合物を添加することが好ましい。これらの使用にあたっては、本発明の硬化性樹脂組成物の硬化後の透明性を低下させず、かつその溶液に均一に溶解するものを選択するのが好ましい。

【0056】<顔料または染料等の着色剤>本発明の硬化性樹脂組成物に配合することができる着色剤としては、例えば、(1)アルミナ白、クレー、炭酸バリウム、硫酸バリウム等の体質顔料；(2)亜鉛華、鉛白、黄白、群青、酸化チタン、クロム酸亜鉛、ベンガラ、カーボンブラック等の無機顔料；(3)ブリリアントカーミン6B、パーマネントレッド6B、パーマネントレッドR、ベンジジンイエロー、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン等の有機顔料；(4)マゼンタ、ローダミン等の塩基性染料；(5)ダイレクトスカレット、ダイレクトオレンジ等の直接染料；(6)ローセリン、メタニルイエロー等の酸性染料；その他を挙げることができる。

【0057】<老化防止剤、紫外線吸収剤等の安定化剤>本発明の硬化性樹脂組成物に配合することができる老

化防止剤、紫外線吸収剤としては、公知のものを使用することができる。老化防止剤の具体例としては、例えばジ-tert-ブチルフェノール、ヒログロール、ベンゾキノン、ヒドロキノン、メチレンブルー、tert-ブチルカテコール、モノベンジルエーテル、メチルヒドロキノン、アミルキノン、アミロキシヒドロキノン、n-ブチルフェノール、フェノール、ヒドロキノンモノプロピルエーテル、4,4'-[1-{4-(1-(4-ヒドロキシフェニル)-1-メチルエチル)フェニル}エチリデン]ジフェノール、1,1,3-トリス(2,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-3-フェニルプロパン、ジフェニルアミン類、フェニレンジアミン類、フェノチアジン、メルカプトベンズイミダゾールなどを挙げることができる。

【0058】また紫外線吸収剤の具体例としては、例えばフェニルサリシレートに代表されるサリチル酸系紫外線吸収剤、ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン等のベンゾフェノン系紫外線吸収剤、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、シアノアクリレート系紫外線吸収剤等の各種プラスチックの添加剤として使用される紫外線吸収剤を利用することができる。

【0059】<架橋性化合物>本発明の硬化性樹脂組成物には、必要に応じて、他の架橋性化合物を配合することにより、当該組成物から形成される被膜の硬度を改善することもできる。架橋性化合物の具体例としては、例えば各種アミノ化合物や、ペンタエリスリトール、ポリフェノール、グリコール等の水酸基含有化合物、その他を挙げることができる。架橋性化合物として用いられるアミノ化合物は、フッ素系重合体中に存在する水酸基またはエポキシ基と反応可能なアミノ基、例えばヒドロキシアルキルアミノ基及びアルコキシアルキルアミノ基のいずれか一方または両方を合計で2個以上含有する化合物であり、具体的には、例えばメラミン系化合物、尿素系化合物、ベンゾグアナミン系化合物、グリコールウリル系化合物等を挙げることができる。硬化性樹脂組成物100重量部に対する架橋性化合物の使用量は50重量部以下であり、好ましくは0~30重量部である。この架橋性化合物の使用割合が50重量部を越えると、硬化物が脆く膜強度が低下し、かつ屈折率も高くなるために好ましくない。

【0060】<熱酸発生剤>本発明の硬化性樹脂組成物に配合することができる熱酸発生剤は、当該硬化性樹脂組成物の塗膜を紫外線照射により硬化した後、加熱して更に塗膜の架橋を促進させる場合に、その加熱条件をより穏和なものに改善することができる物質であり、当該硬化性樹脂組成物中に酸によって硬化が促進される成分を配合した場合などに添加すると効果的である。この熱酸発生剤の具体例としては、例えば各種脂肪族スルホン酸とその塩、安息香酸、フタル酸等の各種芳香族カルボ

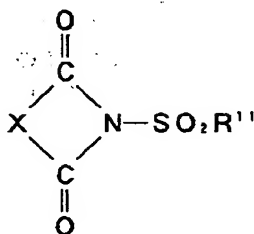
ン酸とその塩、アルキルベンゼンスルホン酸とそのアンモニウム塩、各種金属塩、リン酸や有機酸のリン酸エステル等を挙げることができる。

【0061】＜光酸発生剤＞本発明の硬化性樹脂組成物に配合することのできる光酸発生剤は、当該硬化性樹脂組成物中に酸によって硬化が促進される成分を配合した場合に、その硬化反応を開始・促進させることができる物質である。この光酸発生剤としては、例えば、(1) ヨードニウム塩、スルホニウム塩、ホスホニウム塩、ジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ビリジニウム塩等の各種オニウム塩；(2) β-ケートエステル、β-スルホンルスルホンとこれらのα-ジアゾ化合物用のスルホン化合物；(3) アルキルスルホン酸エステル、ハロアルキルスルホン酸エステル、アリールスルホン酸エステル、イミノスルホネート等のスルホン酸エステル類；(4) 下記一般式7で示されるスルホンイミド化合物類；(5) 下記一般式8で示されるジアゾメタン化合物類；その他を挙げることができる。光酸発生剤は、単独で、または2種以上を併用することができ、さらに前記熱酸発生剤と併用することもできる。

【0062】

【化7】

一般式7



式中、Xはアルキレン基、アリレン基、アルコキシレン基などの2価の基を示し、R¹¹はアルキル基、アリール基、ハロゲン置換アルキル基、ハロゲン置換アリール基などの1価の基を示す。

【0063】

【化8】

一般式8



式中、R¹²およびR¹³は、互いに同一でも異なってもよく、アルキル基、アリール基、ハロゲン置換アルキル基、ハロゲン置換アリール基などの1価の基を示す。

【0064】＜重合禁止剤＞本発明の硬化性樹脂組成物に配合することのできる熱重合禁止剤としては、例えば、ピロガロール、ベンゾキノン、ヒドロキノン、メチレンブルー、tert-ブチルカテコール、モノベンジ

ルエーテル、メチルヒドロキノン、アミルキノン、アミロキシヒドロキノン、n-ブチルフェニール、フェニール、ヒドロキノンモノプロピルエーテル、4,4'-[1-〔4-(1-(4-ヒドロキシフェニル)-1-メチルエチル)フェニル〕エチリデン]ジフェニール、1,1'-3-トリス(2,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-3-フェニルプロパン等を挙げることができる。この熱重合禁止剤の使用割合は、硬化性樹脂組成物100重量部に対して好ましくは5重量部以下である。

【0065】＜界面活性剤＞本発明の硬化性樹脂組成物には、当該硬化性樹脂組成物の塗布性を改善する目的で界面活性剤を配合することができる。この界面活性剤としては公知のものを使用することができ、具体的には、例えば各種アニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤を利用することができるが、特に硬化膜が優れた強度を有し、しかも良好な光学特性を有するものとするために、フッ素系界面活性剤を用いることが好ましい。界面活性剤の使用割合は、硬化性樹脂組成物100重量部に対して好ましくは5重量部以下である。

【0066】＜溶剤＞本発明の硬化性樹脂組成物は、特定のフッ素系重合体の製造に用いた溶剤による溶液状で得られ、通常、溶剤を必須成分として含むものである。また、硬化性樹脂組成物の塗布性を改善すること、その他の目的で、別途溶剤を添加し配合することができる。本発明の硬化性樹脂組成物に含有される好ましい溶剤としては、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類を挙げることができる。これらの溶剤は単独で、あるいは組み合わせて使用することができる。さらに、本発明の硬化性樹脂組成物の溶液には、特定のフッ素系重合体を溶解しない溶剤、例えば水、アルコール類、エーテル類などの貧溶剤を、特定のフッ素系重合体が析出しない範囲で併用することができる。これにより、当該硬化性樹脂組成物の溶液が良好な保存性と好ましい塗布性を有するものとなる場合がある。このような貧溶媒としては、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、tert-ブチルアルコールを挙げることができる。

【0067】＜塗膜の形成方法＞本発明の硬化性樹脂組成物は、溶液状として各種の基材に塗布することが可能であり、特に基材が透明基材の場合には優れた反射防止膜が形成される。ここに透明基材としては、具体的に、例えば無機ガラスの他、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂、スチリル樹脂、アリレート樹脂、ノルボルナン樹脂、トリアセチルセルロースなどの各種透明プラスチック板、フィルム等を挙げることができる。塗布方法としては公知の方法を使用することができ、特にコーター法、ディッピング法、印刷法などの

各種の方法を適用することができる。本発明の特徴である硬化膜の耐久性を確実に得るためには、紫外線硬化を不活性ガス雰囲気下で行うことが好ましい。

【0068】

【実施例】以下、本発明の実施の形態を実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明は、その要旨を越えない限りこれらの実施例に何ら制約されるものではない。なお、以下において「部」および「%」は特にことわらない限り、それぞれ重量部および重量%を示す。

<製造例1>

<特定フッ素系重合体の製造>内容積1.5リットルの電磁攪拌機付きステンレス製オートクレーブを窒素ガスで十分置換した後、酢酸エチル600g、パーフロロ（プロピルビニルエーテル）（FPVE）91.5g、エチルビニルエーテル（EVE）57.9g、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル（HEVE）30.3g、ノニオン性反応性乳化剤「アデカリアソープNE-30」（旭電化工業社製）60.0g、アゾ基含有ポリジメチルシロキサン「VPS-1001」（和光純薬工業社製）5.0gおよびジラウロイルパーオキサイド（LPO）1.5gを仕込み、ドライアイス-メタノールで-50℃まで冷却した後、再度窒素ガスで系内の酸素を除去した。次いでヘキサフルオロプロピレン（HFP）144.4gを仕込み、昇温を開始した。オートクレーブ内の温度が60℃に達した時点での圧力は4.7kgf/cm²を示した。その後60℃で25時間攪拌下に反応を継続し、圧力が2.5kgf/cm²に低下した時点でオートクレーブを水冷し、反応を停止させた。室温に達した後、未反応モノマーを放出させてオートクレーブを開放し、ポリマー溶液を得た。得られたポリマー溶

液をメタノールに投入しポリマーを析出させた後メタノールにて洗浄し、50℃にて真空乾燥を行って30.6gのフッ素系重合体A1を得た。表1に、このフッ素系重合体A1を得るための単量体の仕込み量、収量、重合転化率および固形分濃度を示す。

【0069】このフッ素系重合体A1をテトラヒドロフラン（THF）に溶解して調製した0.5%溶液を用いてゲルパーミエーションクロマトグラフィーによりポリスチレン換算による数平均分子量を求めたところ、38000であった。さらに示差熱分析法（DSC）によるガラス転移温度（T_g）、アリザリンコンプレクス法によるフッ素含量、および無水酢酸を用いたアセチル化法による水酸基価をそれぞれ測定した。また、¹H-NMR、¹³C-NMRの両NMR分析、元素分析を行い、さらにフッ素含量、水酸基価および600℃での焼成後の残重量から無機シリカ分を測定し、これらの結果からフッ素系重合体A1を構成する各単量体成分の割合を求めた。結果は表2のとおりである。

【0070】<製造例2～3、比較製造例1～2>各単量体の種類および仕込み量を表1に示したように変更したこと以外は、製造例1と同様にしてフッ素系重合体A2およびA3、比較用重合体B1およびB2を調製した。また、これらの重合体を構成する各単量体成分の割合および物性は表2のとおりである。なお、比較製造例1は、（c）成分のアゾ基含有ポリシロキサン化合物を含有しない点で（A）成分でないものであり、また比較製造例2はフッ素含量が過小である点で（A）成分でないものである。

【0071】

【表1】

<単量体仕込み量>

			製 造 例			比較製造例	
			1	2	3	1	2
	重合体		A 1	A 2	A 3	B 1	B 2
仕 込 み 量	(a)	HFP	144.4	234.4	195.0	196.8	
		FPVE	91.5		79.1	32.3	
		FPOPVE		86.4			
		CTFE					209.4
	(b)	EVE	57.9		74.4	61.3	
		HEVE	30.3				
		HBVE		18.6	17.1	42.4	49.3
		iso-BVE		92.1			28.1
		CHVE			4.9		103.3
		VPi		20.4			
		VAc			21.7		
	(c)	VPS-100-1	5.0	1.0	7.0		3.0
	(g)	(d) NE-10		14.3			
		NE-30	60.0		21.4		
	熱重合開始剤	LPO	1.5	2.0		1.5	1.5
収量 (g)			306	328	299	242	224
重合転化率 (%)			78	70	71	72	57
固形分濃度 (%)			30.9	34.3	29.3	25.9	22.6

[0072]

[表2]

<共重合体組成>

	重合体	製 造 例			比較製造例	
		A 1	A 2	A 3	B 1	B 2
単 量 体 成 分 (モル%)	(a) HFP	36.7	46.2	40.0	35.6	
	FPVE	14.1		9.7	14.6	
	FPOPVE		5.9			
	CTFE					52.1
	(b) EVE	34.2		31.7	35.5	
	HEVE	12.1				
	HBVE		6.9	5.1	14.3	12.4
	iso-BVE		33.2			8.8
	CHVE			2.0		24.9
	VPi		6.1			
	VAc			8.0		
	(d) NE-10		0.7			
	NE-30	0.7		0.5		
(c) 成分による構造単位 (モル%)		2.2	1.0	3.0	0	1.8
数平均分子量		38000	31000	31000	50000	24000
フッ素含量		50.0	51.5	50.3	52.4	26.0
水酸基価 (KOHmg/g)		48	30	24	62	60
ガラス転移点 (°C)		28	23	29	24	39

【0073】実施例1

<硬化性樹脂組成物の調製>製造例1で得られた特定フッ素系重合体32.0gを、2F/4F/6F共重合体「KYNAR ADS」(エルフ・アトケム社製)の32.0g、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート(DPHA)の29.0g、N-ビニルピロリドン(VP)の4.5g、放射線重合開始剤「イルガキュア907」(Irg. 907)(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製)の2.0g、ジエチルチオキサントン(DETX)の0.5gと共に、メチルイソブチルケトン(MIBK)の900g中に溶解し、室温にて2時間攪拌下で溶解させることにより、有効濃度10%の硬化性樹脂組成物の溶液を得た。

【0074】<硬化性樹脂組成物の塗膜の形成および評価>

屈折率の測定

光学特性評価として、上記の硬化性樹脂組成物のMIBK溶液を、スピンコーターによりシリコンウェハー上に乾燥後の厚みが約0.1μmとなるように塗布して得られた試料について、エリブソメーターを用いて25℃での波長539nmにおける屈折率(n_D^{25})を測定した。

鉛筆硬度の測定

JIS K5400に準拠して鉛筆硬度を測定した。

【0075】透過率・反射率の測定

前記硬化性樹脂組成物を用い、ポリエチレンテレフタレ

ートフィルムにバーコーターにて塗膜を形成した後、窒素雰囲気下で1J/cm²の紫外線を照射して積層フィルムを成形した。このフィルムを試料として波長340~700nmの光の透過率を測定した。さらにこのフィルムの裏面に艶消し黒スプレー「即乾アクリルラッカー スプレー 艶消しブラック」(カンベアビオ(株)社製)を塗布して乾燥させた。このフィルムを試料として、直径60mm積分球付き分光光度計「U-3410型」(日立製作所製)を用いて反射率の測定を行った。

【0076】密着性の測定

塗膜の基材への密着性の評価として、上記の硬化膜が形成されたフィルムを試料として、耐擦傷性テストを実施した。すなわち、「キムワイブ」(十條キンバリー社製)を用いて硬化膜の表面を荷重1kg/cm²の条件で25回繰り返してすり、当該表面における傷の発生の有無を目視で確認した。そして、硬化膜の剥離や傷の発生が認められないのを「○」、硬化膜の一部に剥離が生じ、または硬化膜の表面に筋状の傷が発生したものを「×」と評価した。さらに純水の接触角を測定した。以上の結果を表4に示す。

【0077】実施例2~6および比較例1~4

実施例1において、組成物の内容を表3に示すものに変えたこと以外は実施例1と同様にして硬化性樹脂組成物を製造した。これらの硬化性樹脂組成物を上記と同様にして硬化膜を形成し、各種物性を測定した。結果を表4に示す。ここに、比較例1、比較例3および比較例4は

30

40

50

本発明に必須の(A)成分を含有しないものであり、比較例2は本発明に必須の(B)成分を含有しないものである。
*【0078】
【表3】
*

<組成物仕込量>

			実 施 例						比 較 例			
			1	2	3	4	5	6	1	2	3	4
混 合 組 成 (重量部)	(A)成分	種類	A 1 32.0	A 1 60.0	A 2 70.0	A 2 20.0	A 3 15.0	A 3 40.0		A 1 70.0		
	含フッ素 重合体	KYNAR ADS	32.0			40.0			63.5			
		種類 仕込量					B 1 50.0				B 1 65.0	B 2 85.0
	(B)成分	DPHA	29.0		27.5	27.5	15.0		30.0		32.5	32.5
		PETA		30.0								
		TMPTA				10.0		22.5				
	(C)成分	Irg. 807	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
		DETX	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	(D)成分	VP	4.5						4.0	10.0		
		17 F		7.5			17.5	35.0		17.5		
	溶剤	MIBK	900	900	900	900	900	900	900	900	900	900

【0079】

※ ※【表4】

<各組成物の特性>

	実施例						比較例			
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4
屈折率 (n _D ²⁰)	1.42	1.41	1.42	1.42	1.40	1.39	1.43	1.40	1.42	1.47
鉛筆硬度	2H	H	2H	H	H	H	2H	2B	2H	H
光線透過率 (%)	95	97	95	95	97	98	95	98	96	91
反射率 (%)	1.9	1.8	1.7	1.8	1.5	1.4	1.9	1.6	1.7	5.4
耐擦傷性テスト	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×
接触角 (水) (度)	105	104	105	103	104	110	90	103	98	94

【0080】表中の略号は、下記内容を示す。

(a)成分

HFP : ヘキサフルオロプロピレン
 FPVE : パーフロロ(プロピルビニルエーテル)
 FPOPVE : パーフロロ(プロポキシプロピルビニルエーテル)
 CTFE : クロロトリフロロエチレン

(b)成分

EVE : エチルビニルエーテル
 HEVE : ヒドロキシエチルビニルエーテル
 HBVE : ヒドロキシブチルビニルエーテル
 iso-BVE : イソブチルビニルエーテル
 CHVE : シクロヘキシルビニルエーテル
 VPi : ビバリン酸ビニル
 VAc : 酢酸ビニル

【0081】(c)成分

50 VPS-1001: 前記一般式5で表され、数平均分子

量が7~9万、ポリシロキサン部分の分子量が約10000のアゾ基含有ポリジメチルシロキサン（和光純薬工業社製）

(d)成分

NE-10：前記一般式6で表され、 $n=9$ 、 $m=1$ 、 $s=10$ であるノニオン性反応性乳化剤「アデカリアソープNE-10」（旭電化工業社製）、
NE-30：前記一般式6で表され、 $n=9$ 、 $m=1$ 、 $s=30$ であるノニオン性反応性乳化剤「アデカリアソープNE-30」（旭電化工業社製）

(B)成分

DPHA：ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート
PETA：ペンタエリスリトールトリアクリレート
TMPA：トリメチロールプロパントリアクリレート

【0084】(C)成分

Irg. 907：2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モリフォリソ-プロパン-1-オン（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ（株）製）

DETX：ジエチルチオキサントン

(D)成分

VP：N-ビニル-2-ピロリドン
17F：ヘプタデカフルオロデシルアクリレート（溶剤）

MIBK：メチルイソブチルケトン

【0085】

【発明の効果】本発明の硬化性樹脂組成物によれば、優れた透明性、耐久性、防汚性、低屈折率という特性を有する硬化膜が形成される。従って、本発明の硬化性樹脂組成物は、特に反射防止膜、光ファイバー鞘材等の光学※

※ープNE-30」（旭電化工業社製）

【0082】（熱重合開始剤）

LPO：ジラウロイルパーオキサイド

（含フッ素重合体）

「KY-NAR-ADS」：フッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレンの共重合体（エルフ・アトケム社製）

【0083】

※材料の形成、防汚コーティング用材料、またフッ素材料

本来の特性である耐候性を活かした塗料用材料、耐候フィルム用材料、コーティング用材料として好適に使用することができる。また、本発明の硬化性樹脂組成物から得られる塗膜は、撥水性、耐候性にも優れ、撥水・防湿用コーティング材料、超耐候性塗料用材料として好適に使用することができる。そして、本発明の硬化性樹脂組成物は、一般的な炭化水素系溶剤に溶解するため、安価で環境に影響の少ない材料を提供することができ、しかも良好な放射線硬化性を示す。

【0086】また、本発明の反射防止膜は、上記の硬化性樹脂組成物から得られる硬化膜よりなり、耐擦傷性に優れており、低い屈折率ならびに可視光に対する優れた透明性を有するため、良好な反射防止効果を発揮するものである。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷

識別記号

F I

テーマコード（参考）

C 08 L 83/10

C 08 L 83/10

G 02 B 1/11

C 08 F 214/18

// C 08 F 214/18

C 09 D 4/06

C 09 D 4/06

G 02 B 1/10

A

(72)発明者 西川 昭

東京都中央区築地2丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内

(72)発明者 佐藤 穂積

東京都中央区築地2丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.